Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Ueber Anlagerung von Formaldehyd an α-γ-Lutidin und Spaltung des α-γ-Lupetidins in seine optischen Isomeren.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Facultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

am Montag, den 21. Mai 1900, Mittags 12 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Otto Engels.

Opponenten:

Herr Cand. chem. **Carl Andree.**

Herr Cand. chem. **Erich Dehnel.**

Breslau 1900.
Dr. R. Galle's Buchdruckerei, Breslau, Matthiasstrasse 29.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546302_0067

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Sommer-Semester 1899 und im Winter-Semester 1899/1900 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Professor Dr. A. Ladenburg

für die Anregung und freundliche Unterstützung bei der Ausführung meiner Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Auch seinen Assistenten

Herrn Privatdocenten Dr. M. Scholtz

und

Herrn Dr. W. Herz

sage ich für die jederzeit freundlichen Ratschläge meinen besten Dank.

Unter den verschiedenartigen Verbindungen, welche das Reich der organischen Chemie bilden, waren es besonders die Alkaloïde, welche dem Chemiker bei der Ergründung ihrer Konstitution grosse Schwierigkeiten in den Weg stellten und deren Erforschung im Vergleich zu vielen anderen, ebenso komplizierten Verbindungen lange Zeit in Anspruch nahm. Durch die Arbeiten von Hofmann, Königs und Wischnegradsky wurde die Konstitution der einfacheren, sauerstofffreien zum Teil aufgeklärt, doch erst Ladenburg ist es gelungen, einige der wichtigsten Vertreter dieser Klasse, das Pyridin, dann später auch das Conïn, das wirksame Prinzip des Schierlings synthetisch darzustellen, mit welcher Entdeckung eine grosse Umwälzung auf diesem Gebiete der organischen Chemie hervorgerufen wurde. Seit jener Zeit nahm das Studium der Alkaloïde einen gewaltigen Aufschwung, besonders seit der Auffindung der Pyridin- und Chinolin-Basen im Steinkohlentheer.

Man erkannte bald den Zusammenhang wichtiger Alkaloïde mit den genannten Körpern und kam zu der Ansicht, dass die Pflanzenbasen sich ähnlich wie die aromatischen Körper vom Benzol, von einer Stammsubstanz, dem Pyridin ableiten liessen, — eine Meinung, die zuerst vermutungsweise von Wischnegradsky[1]) ausgesprochen wurde.

Doch stellte sich bald diese Ansicht als nicht ganz haltbar heraus, denn man fand bei einer Anzahl vegetabilischer Basen, wie beispielsweise beim Betaïn, Muscarin,

[1]) Ber. XII, 1506.

Cholin, Sinapin, Theobromin u. a., dass ihnen eine andere Konstitution zuzuschreiben sei, und dass sie zum Trimethylamin und Harnstoff in Beziehung ständen.

Es war deshalb eine genauere Präcisierung des Begriffs Alkaloïde, wie sie von Königs[1]) gegeben wurde, sehr am Platze. Er bezeichnete die gesamten, dem Pflanzenreich entstammenden Körper mit basischen Eigenschaften als „organische Basen" und fasste unter dem Begriff „Alkaloïde" die grosse Masse von Pflanzenbasen zusammen, die sich vom Pyridin als Stammsubstanz ableiten liessen.

Vorliegende Abhandlung beschäftigt sich nun mit Abkömmlingen des Pyridins, welche als Dimethylpyridine aufzufassen sind. Bevor ich auf die näheren Einzelheiten der Arbeit eingehe, möchte ich eine Betrachtung der Methoden vorangehen lassen, nach welchen diese Basen gewonnen und isoliert werden.

Während über die Basen des animalischen Theers ziemlich viel Licht verbreitet ist durch die Arbeiten von Weidel und Herzig[2]) und die von Ladenburg und Roth[3]), ist die neuere Litteratur über die Basen des Steinkohlentheers eine verhältnismässig ärmere.

Den letztgenannten Forschern ist es durch eine Reihe von eingehenden Untersuchungen gelungen, einige dieser als Lutidine bezeichneten Basen aus dem Thieröl zu gewinnen. Zunächst wurde als Ausgangsmaterial das aus der Fabrik von Erkner bezogene Picolin gewählt. Dieses wurde einer sehr häufigen Fraktionierung unterworfen, wobei es sich herausstellte, dass darin zwei Hauptfraktionen, nämlich zwischen 132—135° und zwischen 139—142° besonders reichlich vorhanden waren. Aus ersterer Fraktion wurde α-Picolin isoliert, die zweite Fraktion 139—142° in der sich β-Picolin befand, wurde, da man darin noch ein höheres Homologes des Pyridins vermutete, zwecks näherer

[1]) Studien über Alkaloïde. München 1880, pag. 31.
[2]) Wiener Acad. Berichte. 1879—85.
[3]) Ber. XVIII, 47, 910.

Untersuchung einer Reduktion unterworfen. Sie lieferte keine so guten Ausbeuten als die nach derselben Methode behandelte Fraktion 132—135°. Aus dem Chlorhydrat wurde durch Destillation mit Kali eine Base gewonnen, welche keinen konstanten Siedepunkt aufwies; der grösste Teil ging zwischen 125—128° über, doch auch in der Fraktion 123—125° war ein namhafter Teil enthalten. Die Elementaranalysen ersterer Fraktion ergaben Zahlen, welche in der Mitte lagen zwischen denen, die für eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_6 H_{13}.N$ und $C_7 H_{15}.N$ gefunden wurden. Daraus liess sich folgern, dass neben Methylpiperidin, welchem die erstere Formel entsprechen würde, noch ein höheres Homologes des Piperidins vorlag, was auch durch die Untersuchung der Salze dieses Basengemisches bestätigt wurde. Aus diesen konnten durch Umkrystallisieren wohl charakterisierte Körper erhalten werden, die sich als Salze der Base $C_7 H_{15}.N$ zu erkennen gaben.

Es wurde dargestellt das Chlorhydrat, das Bromhydrat und das Quecksilberdoppelsalz, deren Analysen mit der Theorie nahe übereinstimmende Resultate ergaben, woraus hervorging, dass in der Fraktion 139—142° thatsächlich ein Lutidin war, was auch durch die Analyse der freien Base festgestellt werden konnte. Auch die Dampfdichte-Bestimmung sprach sogar dafür, dass diese Fraktion hauptsächlich das höhere Homologe $C_9 H_7 N$ enthielt und nur wenig β-Picolin darin enthalten war.

Zwecks genauerer Feststellung wurde das Basengemisch einer Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen, es resultierte eine Säure, die, wie die Analyse ergab, unzweifelhaft Nicotinsäure war. Es handelte sich nun darum, diese Base aus der Fraktion zu isolieren und ihre Konstitution festzustellen.

Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es Ladenburg,[1]) durch partielle Fällung mit Quecksilberchlorid ein

[1]) Ber. XVIII, 51.

Doppelsalz von konstantem Schmelzpunkt zu erhalten. Zwar geben auch α- und β-Picolin charakteristische Quecksilbersalze, jedoch kann man, je nachdem ob man in saurer oder weniger saurer, in concentrierter oder weniger concentrierter Lösung arbeitet, das Quecksilbersalz der einen oder anderen Base gewinnen. Das Quecksilbersalz der fraglichen Base bildet zarte, stark lichtbrechende Schuppen und ist in kaltem Wasser mässig leicht löslich; es besitzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 186°. Es konnte nicht allein aus der Fraktion 139—142° erhalten werden, sondern es gelang auch, es aus den Fraktionen 135—137° und 137—139°, wenn auch in weit geringerer Menge, auszufällen. Die Analysen dieses Salzes lieferten Resultate, die in der That auf das Quecksilberdoppelsalz eines Lutidins schliessen liessen. Um aus dem Salz wieder die freie Base zu gewinnen, wurde zunächst versucht, es mit Schwefelwassertoff zu zerlegen, später wurde diese Methode durch eine zweckmässigere, nämlich durch Zerlegen mit Kalilauge verdrängt. Die auf diese Weise gewonnene Base zeigte in einigen Punkten ziemliche Uebereinstimmung mit dem Picolin, wesentlich verschieden war ihr Verhalten warmem Wasser gegenüber. Eine verdünnte Lösung trübte sich beim Erwärmen und aus einer concentrierten, kalten Lösung schied sich beim Erwärmen die Base als auf dem Wasser schwimmende Oelschicht ab. Der Geruch der Base erinnerte an den des Pfeffermünzöles und war sehr durchdringend. Die Elementaranalyse bestätigte die Zusammensetzung $C_7 H_9 N$.

Es handelte sich nun noch darum, zu entscheiden, ob ein Aethylpyridin oder ein Dimethylpyridin vorlag.

Um diese Frage zu entscheiden, wurde die aus dem Quecksilbersalz gewonnene Base der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen. Aus dem Verhalten der Kupfer- und Bleisalze der entstandenen Säure liess sich folgern, dass keine Pyridinmonocarbonsäure entstanden war. Das Silbersalz zeigte ein anderes Verhalten, es war schwer löslich und wurde zur Isolierung der Säure benutzt. Diese

wurde durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff aus dem Silbersalz gewonnen und krystallisierte in Form von zarten, langen Nadeln aus der etwas eingeengten Mutterlauge aus, die das ganze Volumen der Flüssigkeit ausfüllten. Sie wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem Wasser rein erhalten und wies den Schmelzpunkt 226° auf. Beim Schmelzen zerlegte sich die Säure unter Aufschäumen in Pyridin und Kohlensäure, was durch Einleiten des entstehenden Gases in Barytwasser nachgewiesen werden konnte, während andererseits das Entstehen des Pyridins durch die Bildung des pikrinsauren Salzes, welches den Schmelzpunkt 162° aufwies, der dem Pyridinpikrat zukommt, nachgewiesen wurde. Die Elementaranalyse ergab die Zusammensetzung

$$C_6 H_3 N . (COOH)_2$$

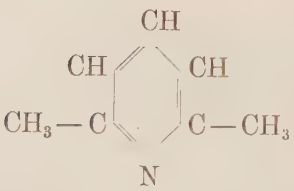
Alle Eigenschaften dieser Säure wiesen darauf hin, dass eine Pyridindicarbonsäure vorlag, welche scheinbar mit einer von Dewar[1]) erhaltenen Säure identisch war.

Dewar hatte dieselbe durch Kochen eines Gemisches von 150 gr Kaliumpermanganat, 1½ ltr Wasser und 25 gr Picolin in Form von weissen Nädelchen erhalten. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren schied sie sich in farblosen Blättchen aus. Durch die Analyse, als auch durch die Untersuchung des Ammonium- und Silbersalzes wurde sie als zweibasisch erkannt. Dewar nannte sie Dicarbopyridinsäure.

Durch diese Untersuchungen war es also genugsam erwiesen, dass das im käuflichen Picolin vorkommende Lutidin ein Dimethylpyridin war. Die Eigenschaft, leicht in Kohlensäure und Pyridin zu zerfallen, sowie auch der niedrige Schmelzpunkt führten zu der Annahme, dass die beiden substituierenden Methylgruppen sich in der α-Stellung befinden mussten, so dass diesem Lutidin folgende Strukturformel zuzuschreiben wäre.

---

[1]) Zeitschrift für Chemie. 1871, 116.



Bald darauf wurde von Ladenburg und Roth[1]) ein zweites Lutidin isoliert. Als Ausgangsmaterial dienten aus der Fabrik von Erkner bezogene Thierölbasen vom Siedepunkt 160—180°. Aus diesen konnten durch fraktionierte Destillation vier Hauptfraktionen gewonnen werden, von denen der niedrigst siedende Teil 158—160° zuerst näher untersucht wurde. Nachdem zunächst durch Behandeln mit Quecksilberchlorid qualitativ festgestellt worden war, dass sich einheitliche Basen isolieren liessen, wurde nach der ersteren Methode ein Lutidin erhalten, welches in Nachstehendem näher beschrieben werden soll. Nach vielfachen Versuchen stellte es sich als am zweckmässigsten heraus, zu der stark salzsauren Lösung des Basengemenges Quecksilberchlorid in bestimmten Mengenverhältnissen (2 Mol. Sublimat auf 1 Mol. Base) hinzuzufügen. Das Quecksilberdoppelsalz fällt dann als farbloser, flockiger Niederschlag vom Schmelzpunkt 125° aus. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser krystallisiert es in langen, weissen, stark lichtbrechenden Nadeln, die die ganze Flüssigkeit durchsetzen und nach dem Absaugen und Trocknen eine weisse, verfilzte Masse von seideschimmerndem Glanz darstellen. Der Schmelzpunkt liegt nun konstant bei 130°. Die Analysen ergaben Resultate, welche zu der Formel

$$C_7 H_9 N . H Cl, 2 Hg Cl_2, {}^1/_2 H_2 O$$

führten. Nach dem Zerlegen mit Kalihydrat resultierte eine Base, die in üblicher Weise destilliert und getrocknet den Siedepunkt 157° besass.

Das so gewonnene Lutidin ist in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem, worin es sich in der 5 fachen Menge

[1]) Ber. XVIII, 913.

löst, so dass es sich auch beim Erwärmen wieder abscheidet. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig; in Alkohol und Aether löst es sich in jedem Verhältniss. Der Geruch ist durchdringend und erinnert an den frischgeschnittener Gurken. Die Analysen der Base bestätigten die Zusammensetzung $C_7 H_9 N$. Zur näheren Charakterisierung wurde noch das Platin- und Golddoppelsalz hergestellt. Ersteres scheidet sich beim Erwärmen und Eindampfen der mit Platinchlorid versetzten, salzsauren Lösung der Base in orangegelben Prismen aus, beim langsamen Eindunsten krystallisiert es in gelben Täfelchen. Das Goldsalz fällt zuerst amorph aus, wird aber bald krystallinisch.

Nachdem so die empirische Zusammensetzung der Base in genügender Weise festgestellt war, blieb es noch zu ergründen übrig, in welcher Stellung die Methylgruppen vorhanden waren. Diese Aufgabe wurde auch von Ladenburg gelöst.[1])

Derselbe unterwarf zu diesem Zwecke die Base der Oxydation mit Kaliumpermanganat, wodurch die entsprechende Säure dargestellt wurde. Dieselbe wurde, aus Wasser umkrystallisiert, in schönen, silberglänzenden, zarten Krystallblättchen erhalten, deren Zusammensetzung auf die Formel: $C_7 H_5 NO_4 . H_2 O$ stimmte. In heissem Wasser ist sie leichter löslich als in kaltem. Die an der Luft getrocknete Säure enthält noch 1 Mol. Krystallwasser, welches sie bei 110° verliert. Krystallwasserfrei bildet sie ein glanzloses, weisses Pulver vom Schmelzpunkt 235°. Ihre Analyse führte zu der Formel: $C_7 H_5 NO_4$. Sie ist daher eine Pyridindicarbonsäure. In Aether und Benzol ist sie schwer, in Alkohol leicht löslich. Geringe Verunreinigungen vermögen die Eigenschaften der Säure wesentlich zu ändern, nicht nur ihren Schmelzpunkt herabzudrücken, sondern auch ihr äusseres Ansehen anders zu gestalten, z. B. die rotgelbe Färbung, die bei der reinen Säure durch Eisen-

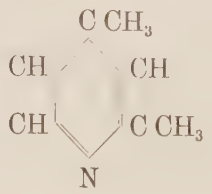
[1]) Ber. XVIII, 915.

oxydulsalze hervorgerufen wird, in ein tiefes rot zu verwandeln.

Nach den beschriebenen Eigenschaften war es anzunehmen, dass die Säure mit einer von Weidel und Herzig[1]) entdeckten Lutidinsäure identisch war und dass die Unterschiede in den Angaben durch geringe Beimengungen zu erklären sind, die der, von jenen Forschern beschriebenen Säure angehaftet haben mögen.

Von grosser Wichtigkeit für die Natur der Säure ist ihr Verhalten beim Erhitzen, wodurch sie glatt in Kohlensäure und Isonicotinsäure zerlegt wurde. Beim Erhitzen über 200° in einer Retorte fand lebhafte Kohlensäure-Entwicklung statt, die bei 245° beendet war. Im Hals der Retorte hatte sich ein schwach gefärbtes Sublimat abgesetzt, während in der Retorte selbst ein brauner Rückstand blieb. Dieses Sublimat wurde in Ammoniak gelöst und mit Kupferacetat versetzt, wobei ein hellgrüner, krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag entstand, der durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Aus dem Filtrat wurde nach dem Einengen die Säure in mikroskopischen Nädelchen erhalten. Der Schmelzpunkt betrug 303° und durch ihre sonstigen Eigenschaften wurde sie als Isonicotinsäure identificiert.

Es war somit erwiesen, da bekanntlich die Cinchomeronsäure eine β-γ-Dicarbonsäure ist, dass vorliegende Säure die beiden Carboxylgruppen in der α- und γ-Stellung enthielt; dadurch war aber auch die Konstitution des zur Oxydation verwendeten Lutidins als eines α-γ-Dimethylpyridins festgestellt, so dass ihm folgende Strukturformel zukäme.



[1]) Monatshefte der Chemie. I, 1.

Diese Base ist in unreinem Zustande früher schon von mehreren anderen Forschern erhalten worden und war als α-Lutidin bezeichnet. Kurz bevor sie zuerst von Ladenburg beschrieben wurde, hatte Hantzsch sie synthetisch dargestellt und es ist interressant, dass auch er sie als α-γ-Dimethylpyridin bezeichnete.[1])

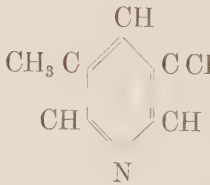
Noch nach einer anderen Methode wurde diese Base gewonnen. Aus der als Lutidin in den Handel kommenden Rohbase wurde nach Ladenburg[2]) durch mehrfache Fraktionierung ein Destillat gewonnen, welches bei 155—160° siedet, und in welchem α-γ-Lutidin vermutet wurde. Es konnte daraus auch unschwer nach der oben angegebenen Methode, der Reinigung durch das Quecksilbersalz eine Base von dem einheitlichen Siedepunkt 157° erhalten werden, deren Identität mit dem oben beschriebenen α-γ-Lutidin zweifellos ist.

Ein drittes Lutidin wurde von E. Dürkopf und H. Götsch[3]) aufgefunden. Bei ihrer Untersuchung über Pyridinderivate aus Propionaldehyd und Propionaldehydammoniak gelangten sie durch Abspaltung von Kohlensäure aus Pyridincarbonsäure zu einer Base, deren Elementaranalyse auf ein Lutidin schliessen liess, deren Siedepunkt bei 169—170° lag. Sie bildet eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche einen milden für β-Verbindungen charakteristischen Geruch besass. In Wasser war sie mässig löslich und zwar, wie alle diese Basen in kaltem besser als in heissem. Behufs Feststellung der Konstitution dieses Lutidins wurde nach der üblichen Methode verfahren. Die durch Oxydation entstandene Säure wurde durch das Silbersalz abgeschieden und nach gehörigem Auswaschen mit Wasser dieses durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach dem Einengen und Erkalten des Filtrats schied sich die Säure in kleinen Kriystallen aus,

---

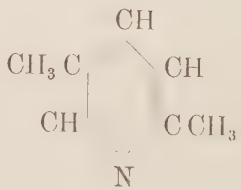
[1]) Ber. XVII, 2903.
[2]) Ber. XXI, 285.
[3]) Ber. XXIII, 1113.

die in Wasser schwer löslich waren und kein Kristallwasser enthielten. Die Analyse derselben stimmte auf eine Pyridindicarbonsäure. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 314—315°. Durch diesen hohen Schmelzpunkt und ihren äusseren Habitus erwies sich die Säure als eine Dinicotinsäure. Reine Carbodinicotinsäure (die denselben Schmelzpunkt wie Dinicotinsäure zeigt), hatte unter gleichen Bedingungen denselben Schmelzpunkt. Es kommt daher diesem Lutidin als einem β-β' Lutidin folgende Konstitutionsformel zu.



Ein weiteres Lutidin wurde von Lunge und Rosenberg in den Basen des Steinkohlentheers konstatiert.[1])

Bei ihren Untersuchungen über die Basen des Steinkohlentheers, fanden sie ausser den beschriebenen Lutidinen noch ein solches, bei denen die Methylgruppen sich in der α- und β'-Stellung befinden mussten, wie durch folgendes Schema dargestellt wird.



Diese Base wurde auf folgende Weise gewonnen. Ausser den durch fraktionierte Destillation gewonnenen Fraktionen 141—144° und 153—156° war noch eine zwischen 162—166° besonders reichlich vorhanden. Diese wurde nun in Angriff genommen, und untersucht, ob sich nicht auch hier durch Herstellung des Quecksilbersalzes eine einheitliche Base isolieren liesse. Es wurden eine Reihe von

[1]) Ber. XX, 134.

Versuchen mit allen möglichen Abänderungen angestellt, doch ohne Erfolg. Man erhielt zwar krystallinische Niederschläge, doch waren diese nicht einheitlich und selbst mit den salzsauren Salzen der Base verunreinigt. Dasselbe negative Resultat ergaben auch die Untersuchungen, die mit der Fraktion 160—170° angestellt wurden. Gewisse andere Verunreinigungen, die in dieser Fraktion auftraten, wie z. B. Anilin, wirkten auch noch störend auf die Untersuchung ein. Um nun festzustellen, ob in dieser Fraktion überhaupt ein Lutidin vorlag, wurde nach einer Methode von Weidel und Herzig[1]) gearbeitet. Die Gesamtfraktionen 160—170° und 150—160° wurden mit Kaliumpermanganat oxydiert, wobei die Vorschriften der genannten Forscher genau inne gehalten wurden. Der Gang der Reaktion war bei beiden Fraktionen qualitativ genau derselbe, nur zeigte es sich, dass bei der Fraktion 150—160° eine geringere Ausbeute erzielt wurde als bei der anderen Fraktion. Das Resultat der Versuche stimmte mit denen von Weidel und Herzig überein, obgleich jene Forscher von Thierölbasen ausgegangen waren. Es wurden auf diese Weise 2 Säuren isoliert, die α-Lutidinsäure und die Isocinchomeronsäure, welch letztere auf das Vorhandensein eines Lutidins schliessen liess, in welchem die Methylgruppen die Stellung α-β' einnahmen. Die Isocinchomeronsäure war im Gegensatz zu der gleichzeitig gewonnenen α-Lutidinsäure in kaltem Wasser fast unlöslich, so dass sie verhältnismässig leicht von dieser getrennt werden konnte. Durch öfteres Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem, zuletzt reinem Wasser wurde sie analysenrein gewonnen. Sie stellt ein weisses glanzloses Pulver dar, welches aus mikroskopischen, zu Drusen verwachsenen Blättchen besteht. In Alkohol, Aether und Benzol ist sie nahezu unlöslich; der Schmelzpunkt der ganz reinen Säure liegt bei 236°. Mit Blei und Silbersalzlösungen fällt sie als weisser Niederschlag, mit Kupfersalzen längere Zeit im Sieden erhalten, bildet sie eine blau-

[1]) Monatshefte für Chemie, I. Band.

violette, mit Eisenoxydulsalzen eine gelbrote Fällung. Sie enthält meist 1, mitunter auch $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser, welches bei 100° vollständig entweicht. Zur weiteren Charakterisierung wurden noch einige Salze dargestellt, so das neutrale und saure Kalisalz, das neutrale und saure Ammoniumsalz und andere.

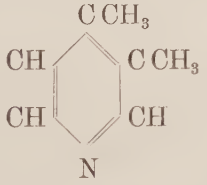
Schliesslich wurde sie noch auf ihr Verhalten beim Erhitzen untersucht. Es zeigte sich, dass, wenn sie etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt wurde, lebhafte Gasentwicklung eintrat. Als Endprodukt wurde eine Säure erhalten, deren Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften darauf hinwiesen, dass sich Nikotinsäure gebildet hatte. Wenn es nun auch nicht gelungen ist, dieses Lutidin zu isolieren, so steht es doch nach den angeführten Untersuchungen ausser Zweifel, dass ein solches und zwar das α-β' Dimethylpyridin in den höheren Fraktionen des Steinkohlentheers enthalten ist.

Zum Schluss will ich noch über ein Lutidin berichten, welches erst vor wenigen Jahren von Ahrens[1]) aufgefunden wurde.

Als Ausgangsprodukte dienten Theerbasen von der Firma E. Merck, Darmstadt. Die Base wurde aus der Fraktion 164—165° auf folgende Weise isoliert. Die salzsaure Lösung der Base wurde mit Quecksilberchlorid versetzt und zwar 3 Mol. Sublimat auf 1 Mol. Base. Aus der ziemlich konzentrierten Lösung fielen dann ein kristallisiertes und ein öliges Salz aus, welch letzteres aus den Mutterlaugen noch in beträchtlicher Menge gewonnen werden konnte. Durch Alkohol liess sich das ölige Salz von dem krystallinischen trennen und dieses wurde dann bis zur Konstanz des Schmelzpunktes umkrystallisiert. Die durch Zerlegen des Quecksilbersalzes mit Kalilauge gewonnene und mit Wasserdämpfen übergetriebene Base bildete ein auf dem Wasser schwimmendes Oel von nicht unangenehmem Geruch, das in Wasser schwer löslich ist und sich beim

[1]) Ber. XXIX, 2996.

Erwärmen desselben wieder ausscheidet. Der Siedepunkt der Base liegt bei 163,5—164,5°. Einige Salze derselben, wie das Chlor-, Brom- und Jodhydrat, sowie das Quecksilber-Platin- und Golddoppelsalz, die zur näheren Kontrolle der Konstitution hergestellt wurden, wiesen in ihren Analysen darauf hin, dass ein Lutidin vorlag, wie dieses auch durch die Analyse der freien Base bestätigt wurde. Die zwecks Feststellung der Struktur unternommene Oxydation der Base führte zu einer Säure, die ein weisses, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 264—265° darstellte. Sie war in Wasser schwer löslich und gab mit Ferrosulfat keine Rotfärbung, was auf Abwesenheit einer α-Gruppe deutete. Die durch die Analyse als Dicarbonsäure erkannte Säure wies in allen ihren Eigenschaften mit Sicherheit auf Cinchomeronsäure, d. i. β-γ-Pyridindicarbonsäure. Daraus ergiebt sich für dieses Lutidin die Konstitutionsformel:



Es sind somit 5 von den 6 möglichen, isomeren Lutidinen bekannt und dargestellt worden und es ist vorauszusehen, dass auch die letzte Möglichkeit, die ein $\alpha\beta$-Lutidin erwarten liesse, im Laufe der Zeit zur Wirklichkeit werden wird.

Alle diese Lutidine wurden mit Ausnahme des α-β'-Lutidins aus den Thierölbasen gewonnen, doch sind sie zum Teil in neuerer Zeit auch aus dem Steinkohlentheer erhalten worden.

Durch Einwirkung von Aldehyden auf analog dem Lutidin substituierte Pyridinbasen gelangt man unter geeigneten Bedingungen zu Verbindungen, welche nach dem Vorschlage Ladenburg's als Alkine bezeichnet wurden.

Früher verstand man unter Alkinen sauerstoffhaltige, im allgemeinen unzersetzt flüchtige Basen, welche neben den Eigenschaften des Ammoniak noch die eines Alkohols besitzen, also im Stande sind Aether zu bilden.

Der erste, der überhaupt sauerstoffhaltige Aminbasen darstellte, war Wurtz. Er liess Ammoniak oder substituierte Ammoniake auf Glycolchlorhydrine und auf Aethylenoxyd einwirken. Die Reaktionen verliefen folgendermassen:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH_2 \cdot Cl \end{array} + NH_3 = \begin{array}{l} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH_2 \cdot NH_2 \end{array} + HCl$$

und:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ CH_2 \end{array} > O + NH_3 = \begin{array}{l} CH_2 \cdot NH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot OH \end{array}$$

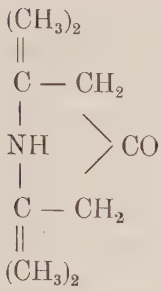
In den Glycolchlorhydrinen wurde das Chloratom durch eine Amingruppe ersetzt. Im zweiten Fall addierte sich Ammoniak derart, dass eine Amingruppe gebildet wurde und der restierende Wasserstoff des Ammoniaks trat mit dem Sauerstoff des Aethylenoxyds zu Hydroxyl zusammen.

Zu ähnlichen sauerstoffhaltigen Basen gelangte Heintz[1]) durch Einwirkung von Ammoniak auf Aceton. Es entstanden daraus das Diacetonamin und das Triacetonamin.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CO \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 - C - CH_3 \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

Diacetonamin

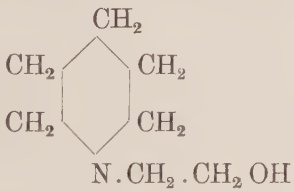
[1]) Ann. 174, 154. — 178, 305.



Triacetonamin

Durch Reduktion mit Natriumamalgam nahmen beide Körper 2 Atome Wasserstoff auf und gingen in Di- und Triacetonalkamine über.

Nachdem Ladenburg durch seine Studien über das Tropin zu einer neuen Klasse von Körpern geführt worden war, welche er als Alkeïne bezeichnete, war er sofort bestrebt, derartige Körper von Alkinkonstitution aufzufinden. Eine grosse Anzahl wurden von ihm und seinen Schülern hergestellt. Als allgemein anwendbare Methode giebt er folgende an: Durch Behandlung von sekundären Aminbasen mit gechlorten Alkoholen entstehen die Chlorhydrate von Alkinen. Auf diese Weise erhielt er sowohl Verbindungen, die wie das Tropin sich vom Pyridin ableiten, als auch Basen, die nur alipathische Reste enthalten. Aus Piperidin und Aethylenchlorhydrat entsteht das Piperäthylalkin.



Durch Erwärmen auf 100° und Zerlegen des entstandenen salzsauren Salzes mit Kali. Es ist eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 199°. Durch

[1]) Annalen 183, 290. 183, 303.

Uebersättigen dieser Base mit Phenylessigsäure in wässeriger Lösung und Eindampfen auf dem Wasserbade unter Zusatz von Salzsäure entsteht das Phenylacetalkeïn der Base:

$$C_{15}\,H_{21}\,NO_2.$$

Aus Diäthylamin und Aethylenchlorhydrat bildet sich Triäthylalkin[1]) in Form einer farblosen, schwach riechenden mit Wasser mischbaren Flüssigkeit vom Siedepunkt 161°. Das Alkeïn derselben wurde durch Einwirkung von Zimmtsäure auf die Base erhalten.

Diallyläthylalkin:[2]) $C_8\,H_{15}\cdot NO$ entstand durch Einwirkung von Diallylamin auf Aethylenchlorhydrin bei einer Temperatur von etwas über 100° als eine in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit stark basischer Natur, die bei 127° siedet und mit Mandelsäure oder Phenylessigsäure zusammengebracht, leicht Alkeïne bildet.

Ferner wurden noch dargestellt das Dipiperallylalkin $C_{10}\,H_{23}\,N_2O$ aus Piperidin und Dichlorhydrin. Es siedet unter teilweiser Zersetzung zwischen 280 und 290°, ausserdem Piperpropylalkin[3]) und Diäthylpropylalkin.[4])

Durch Behandlung von Aethylenchlorhydrin mit wässerigem Dimethylamin entstand Dimethylallylalkin, welches aber nicht in ganz reinem Zustand erhalten werden konnte.

Weiterhin wurden von Ladenburg noch dargestellt das Chlorhydrat des Benzoylpiperäthylalkins[5]) aus Chlorbenzol und Piperäthylalkin $C_{14}\,H_{19}\,NO_2$, das Phenylglycolpiperpropylalkin $C_{16}\,H_{23}\,NO_3$[6]) aus mandelsaurem Piperpropylalkin.

Durch Behandlung von Piperpropylalkin mit Chloracetyl entstand das Acetylpiperpropylalkin[7])

$$C_8\,H_{16}\cdot NO\cdot C_2\,H_3\,O$$

und aus Conyläthylalkin und Chlorbenzol das Benzoylconylalkeïn.[8])

[1]) Ber. XIV, 1878. [2]) Ber. XIV, 1879. [3]) Ber. XIV, 1888, 2406
[4]) Ber. XIV, 2407. [5]) Ber. XV, 1143. [6]) Ber. XV, 1143.
[7]) Ber. XV, 1144. [8]) Ber. XV, 1144.

Nachdem es so gelungen war, zahlreiche Kondensationsprodukte in der Chinolin- und Pyridinreihe unter Austritt von Wasser darzustellen, war es anzunehmen, wenigstens deuteten die aldolartigen Zwischenprodukte, die bei manchen Körpern auftraten und die stets ein Mol. Wasser mehr enthielten als dem erwarteten Körper zukam, darauf hin, dass es unter geeigneten Bedingungen gelingen müsse, Aldehyde ohne Wasseraustritt an substituierte Pyridin- und Chinolinabkömmlinge zu addieren. Nach langen, vergeblichen Bemühungen gelang es Ladenburg, auch diese Bedingungen zu ermitteln und er sah sich dadurch genötigt, den Begriff: Alkine zu erweitern, insofern als er nun nicht mehr nur tertiäre, sondern alle Amine mit Carbinolgruppen als Alkine bezeichnete.[1])

Aehnlich wie Carbinol gebraucht er jetzt Alkin für die Gruppe $\equiv C(OH)$ selbst und änderte die Namen insoweit gegen die früheren, als nur das, resp. die damit verbundenen Radikale in dem Namen Ausdruck finden.

Durch diese Erweiterung des Begriffes fällt nun unter die Klasse der Alkine eine grosse Reihe von Körpern, welche schon lange vor der Aenderung der Namensbezeichnung bekannt waren. Es gehören nämlich hierhin die aliphatischen Aminoalkohole, die durch Einwirkung von Ammoniak oder dessen Derivaten auf monohalogensubstituierte Alkohole entstehen, so z. B. das von Hofmann 1859 dargestellte Trimethylmethoxyliumhydrat[2])

$$OH.N(CH_3)_3.CH_2OH$$

und viele andere, wovon nur noch das Oxäthylamin[3])

$$NH_2.CH_2.CH_2OH$$

von Wurtz und das Hydroxäthylentrimethylammonium, oder Trymethyläthoxyliumhydrat[4])

$$OH.N(CH_3)_3.CH_2.CH_2OH$$

genannt werden sollen. Auch gehören hierhin die Ver-

[1]) Ber. XXII, 2583.

[2]) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, 1859, 377.

[3]) Annalen, 121, 221.

[4]) Chemisches Centralblatt, 1876, 554.

bindungen, deren Synthesen Ladenburg sofort nach Einführung des Namens Alkin veröffentlichte und die sich von den eben beschriebenen nur dadurch unterscheiden, dass die beiden Wasserstoff-Atome der Amidogruppe durch Alkylradikale ersetzt sind. In jene Zeit fällt die Entdeckung und Darstellung von Diäthylpropylglycolin

$$(C_2H_5)_2 . N . CH_2 . CH\,OH . CH_2\,OH,$$

von Trimethylpropylglycolin und Piperpropylglycolin:

$$C_5\,H_{10} > N . CH_2 . CH . OH\,CH_2\,OH$$

aus Monochlorhydrin und den betreffenden Aminbasen von Roth.[1])

Auch in der aromatischen Reihe sind Alkine bekannt. Bei seinen Studien über das Tyrosin erhielt Ladenburg das Oxäthenanilin[2]) oder Anilinoxäthylalkohol, welcher später von Demole näher beschrieben wurde.[3])

Ausser den bisher angeführten Alkinen, die mit Ausnahme des Tropins sämtlich synthetisch dargestellt sind, giebt es noch viele tropinähnliche Alkine, die zu den Alkaloïden gerechnet werden, welche einen Pyridin-Chinolin-Isochinolin- oder Acridinring enthalten, von denen aber keines synthetisch dargestellt ist. Einige derselben mögen wegen ihres allgemeinen Interresses erwähnt werden.

An das Tropin schliesst sich das durch Oxydation erhaltene Tropingenin an: $C_7\,H_{11}\,OH . NH$, sowie die durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Pyridine erhaltenen Verbindungen das Oxytropidin, das Oxytropin und Oxyhydrotropidin.[4])

Als Derivate des Coniïns, des ersten synthetisch dargestellten Alkaloïds ist das von Wertheim[5]) entdeckte Conhydrin, sowie das von Ladenburg und Adam gefundene Pseudoconhydrin[6]) zu erwähnen. Beide stammen, wie das

[1]) Ber. XV, 1149.
[2]) VI, 129.
[3]) Annalen 173, 126.
[4]) Ber. XXVI, 2008.
[5]) Annalen 100, 328.
[6]) Ber. XXIV, 1671.

Coniïn selbst, aus dem gefleckten Schierling und wurden von Ladenburg als Alkine angesprochen. Auch das Morphin, das 1806 von Sertürner im Opium aufgefunden wurde, gehört zu den Alkinen. Noch zwei weitere Alkaloïde, das Chrysanthemin, welches von Zuco[1]) aus dem Chrysanthemum cinerariaefolium (Wucherblume oder Kamille) isoliert wurde, und das von Göbel in Peganum harmala (Syrische Raute) aufgefundene Harmalin,[2]) welches, wie auch das Chrysanthemin als Wurmmittel Verwendung findet, wurden als Alkine angesehen, doch ist ihre Zugehörigkeit zu denselben noch nicht sicher festgestellt. Das Harmalin ist besonders dadurch interressant, dass es gefärbte Salze mit starker Fluorescenz in Lösung bildet, ähnlich den künstlich dargestellten Acridinfarbstoffen.

Da die Alkine Alkohole sind und als solche ein typisches, leicht vertretbares Wasserstoffatom besitzen, so liessen sich aus ihnen eine Reihe von Abkömmlingen herleiten. So wurden durch Ersatz des Wasserstoffs durch Säureradikale Ester gebildet, die Alkeïne genannt werden. Als erstes dieser Alkeïne wurde das Atropin von Ladenburg dargestellt[3]) aus Tropasäure und Tropin:

$$C_6H_5 . CH\begin{cases}CH_2\,OH\\COOH\end{cases} + C_8H_{14} . NOH =$$

Tropasäure. Tropin.

$$C_6H_5 . CH\begin{cases}CH_2\,OH\\CO . OC_8H_{14}N\end{cases} + H_2O$$

Atropin.

Zahlreiche Alkaloïde gehören zu dieser Klasse der Alkeïne, so z. B. das Oxytoluyltropeïn oder Homatropin, welches durch Behandeln von salzsaurem Tropin mit Mandelsäure entstand.[4]) Es hat in der Medicin wichtige Verwendung gefunden als Ersatz des Atropins, da mit ihm

[1]) Gazetta chimica italiana XXI, 517.
[2]) Annalen 38, 363.
[3]) Annalen 217, 75.
[4]) Ber. XIII, 104, 1081.

viel günstigere Wirkungen erzielt wurden, als mit letzterem.

Ferner gehört hierhin das von Ahrens aufgefundene Mondragorin,[1]) welches eine Hydroverbindung des Atropins ist.

Weitere Alkinderivate sind Alkinsäuren, d. h. Alkine, die gleichzeitig Säuren sind. Es sind solche sowohl in der aliphatischen, als in der aromatischen und Pyridinreihe bekannt.

Am wichtigsten ist wohl das Ecgonin, welches nach Lossen[2]) aus dem Cocaïn durch Zersetzung mit starker Salzsäure neben Benzoësäure und Methylalkohol erhalten wurde. Zahlreiche andere Alkinsäuren sind bekannt, die hier aber nicht Erwähnung finden können.

Als letzte Kategorie der Alkinderivate mögen noch die Alkidine und deren Hydroverbindungen angeführt werden. Unter diesen Körpern versteht Ladenburg sauerstofffreie Basen, die durch Wasser entziehende Mittel aus den Alkinen entstehen[3]) und welche auch in reichlicher Anzahl von Ladenburg und seinen Schülern dargestellt worden sind, so das Vinyldiäthylamin:

$$(C_2 H_5)_2 . N . CH : CH_2,$$

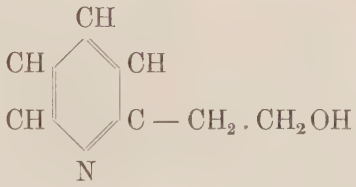
das α-Vinylpyridin: $C_5 H_4 . N . CH : CH_2$, das zur Coniïnsynthese führende α-Allylpyridin, das α-Stilbazol und andere mehr.

Die Hydroverbindungen der Alkidine entstehen durch Reduktion der letzteren mit Natrium und absolutem Alkohol oder auch durch Zinn und Salzsäure.

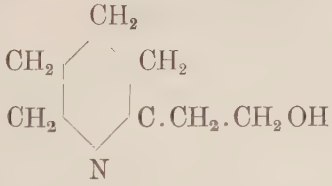
Zu letzteren Verbindungen gehört auch das von Ladenburg synthetisch dargestellte Coniïn, welches durch Reduktion des α-Allylpyridins erhalten wurde.[4])

[1]) Annalen 251, 312. Ber. XXII, 2159.
[2]) Annalen 133, 360.
[3]) Ber. XV, 1147.
[4]) Ber. XIX, 439.

Die neue Synthese Ladenburgs durch Anlagerung von Aldehyden an substituierte Pyridin- und Chinolinbasen ohne Wasseraustritt zu Alkinen zu gelangen, zeigte sich auch einer grossen Ausdehnung und Anwendbarkeit fähig. Den ersten Versuch stellte genannter Forscher mit α-Picolin und Formaldehyd an.[1]) Er erhielt die Verbindung in Form eines dicken Syrups, der nicht zur Krystallisation zu bringen war und auch unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillierbar war. Aus dieser als α-Picolylalkin bezeichneten Base, der folgende Konstitutionsformel zukommt:



wurde durch Reduktion mit Natrium und Alkohol das α-Pipecolylalkin[2]) dargestellt als eine starke, feste, sehr hygroskopische Base vom Schmelzpunkt 31—32°.

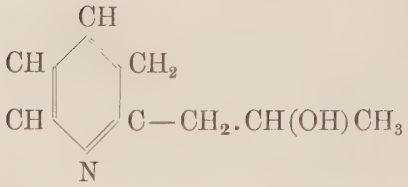


Das Pipecolylalkin verdient noch ein besonderes Interesse, weil es sich von dem Tropin nur durch einen Mehrgehalt von 2 Atomen Wasserstoff unterscheidet und eine Methylgruppe weniger besitzt als dieses.

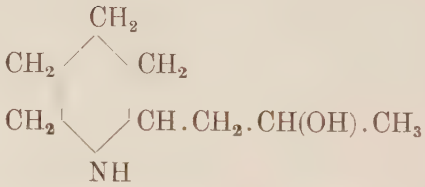
In analoger Weise wie das α-Picolylalkin wurde das α-Picolylmethylalkin[3]) durch Einwirkung von Acetaldehyd auf α-Picolin erhalten

---

[1]) Ber. XXII, 2584.
[2]) Ber. XXII, 2585.
[3]) Ber. XXII, 2588.

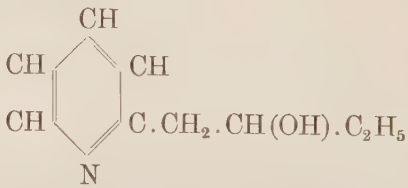


und daraus nach der bekannten Reduktionsmethode das α-Pipecolylmethylalkin,[1])



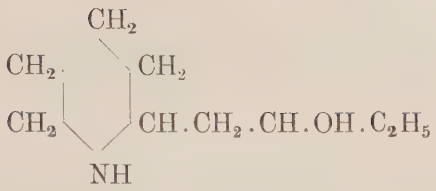
welches in seinen Eigenschaften dem von Wertheim entdeckten Conydrin[2]) sehr ähnlich ist, was auch durch die Thatsache erwiesen wird, dass ein Krystallsplitter von Conydrin in das α-Pipecolylmethylalkin hineingeworfen, dieses sofort zum Erstarren bringt.

Durch Einwirkung von Propionaldehyd auf α-Picolin wurde das α-Picolyläthylalkin



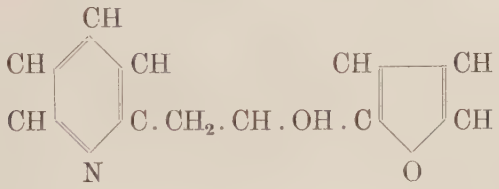
erhalten, ein farbloses, sich an der Luft allmählich gelb färbendes Oel, welches in Alkohol und Chlorform leicht, in Aether schwer löslich ist. Beim Stehen über Kali oder auch beim Erhitzen geht es unter Abspaltung von Wasser in α-Crotylpyridin über. Durch Reduktion geht es in Pipecolyläthylalkin über,

[1]) Ber. XXII, 2588.
[2]) Ber. XVIII, 130.

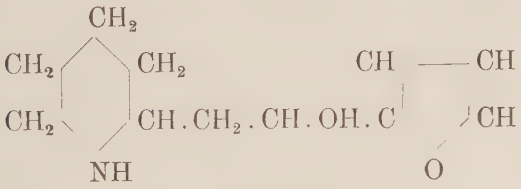


eine farblose, bei 242—243° siedende Flüssigkeit, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist.

Analog den bisherigen Fällen wurde α-Picolylfurylalkin[1]) aus α-Picolin, Furfurol und Wasser gewonnen.



Es ist eine gelbgefärbte, krystallinische, sich an der Luft bald bräunende Masse, welche bei 41—43° schmilzt und bei 164° unter 20 mm Druck siedet. Aus diesem wurde durch Reduktion das Pipecolylfurylalkin erhalten,

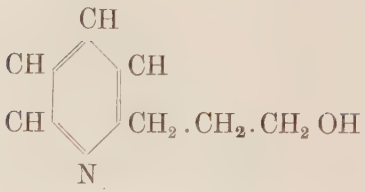


eine bei 118—120° unter 15 mm Druck siedende Base von piperidinähnlichem Geruch. In Wasser ist sie schwer, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich.

Auch ein Dimethylpyridylalkin wurde dargestellt und zwar das α-Lutidylalkin[2]) aus α-Aethylpyridin und Formaldehyd.

---

[1]) Ber. XXIII, 2693.
[2]) Ber. XXIII, 2693.



Es ist ein farbloses, dickes, bei 128—131° unter 17 mm Druck siedendes Oel, welches in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich ist. Auch das zugehörige Reduktionsprodukt, das α-Lupetidylalkin

$$C_5 H_9 (CH_2 . CH_2 . CH_2\text{-}OH) NH$$

konnte dargestellt werden. Es ist eine bei 232—234° siedende Flüssigkeit, welche einen pseudoconhydrinähnlichen Geruch besitzt und auch sonst demselben sehr ähnlich ist. Sie unterscheidet sich aber von ihm durch die Unfähigkeit, krystallinische Salze zu bilden.

Im Folgenden werde ich nun über ein Alkin berichten, welches ich durch Einwirkung von Formaldehyd auf α—γ-Lutidin gewonnen habe, und welches im allgemeinen nach analoger Reaktion wie die eben beschriebenen erhalten wurde.

Experimenteller Teil.

I.

Einwirkung von Formaldehyd auf α-γ-Lutidin.

Darstellung des α-γ-Lutidylalkins.

Zur Synthese dieser Base ging ich von einem Lutidin aus, welches aus dem von Erkner bezogenen auf folgende Weise isoliert wurde.

500 g der Rohbase wurden in einem mit 4 Kugeln versehenen Destillationskolben[1]) einer 18—20fachen Fraktionierung unterworfen und folgende Fraktionen getrennt aufgefangen: 142—147°, 147—150°, 150—152°, 152—155° und 155—159°. Dabei zeigte es sich, dass 2 Fraktionen besonders reichlich vorhanden waren, nämlich die Fraktionen 142—148° und 155—159°. Während die erstere hauptsächlich α-α'-Lutidin enthält, konnte die letztere als α-γ-Lutidin betrachtet werden, was sich auch durch Darstellung des Quecksilbersalzes bestätigen liess. Es wurden auf diese Weise aus 500 g Rohbase circa 120—130 g dieser als α-γ-Lutidin zu betrachtenden Base gewonnen.

Je 10 g derselben wurden mit der entsprechend molekularen Menge Formaldehyd (in 40prozentiger Lösung) in Röhren eingeschmolzen und 10—12 Stunden lang auf 135—140° verhitzt. Nach dem Erkalten zeigte der Inhalt eine dunkelbraune Färbung. Beim Oeffnen der Röhren war ein ziemlich starker Druck vorhanden. Der Röhreninhalt, der noch stark nach Lutidin roch, wurde zunächst

[1]) Annalen 247, 3.

in einen geräumigen Kolben gespült, mit Salzsäure angesäuert und so lange Wasserdampf durchgeleitet, bis der Geruch nach Formaldehyd gänzlich verschwunden war und die bei der Reaktion als Nebenprodukte entstandenen Kohlenwasserstoffe völlig übergetrieben waren. Nach dem Erkalten wurde die im Kolben zurückgebliebene, gelblich gefärbte Flüssigkeit unter guter Kühlung mit Natronlauge stark alkalisch gemacht; es schied sich dann an der Oberfläche ein gelb gefärbtes Oel ab, welches zur Reinigung und Isolierung der darin vermuteten Base nach 2 Methoden behandelt wurde.

Zunächst versuchte ich dasselbe mit Wasserdämpfen überzutreiben. Es ging anfänglich unverändertes Lutidin über, welches für sich aufgefangen wurde, dann destillierten im Wasser fein verteilte Oeltröpfchen über, die sich beim Schütteln des Gefässes am Boden ansammelten. Als jedoch nach mehrstündigem Destillieren immer noch eine schwache Oelschicht auf der alkalischen Flüssigkeit im Destillationskolben schwamm, und die Base mit Wasserdämpfen scheinbar sehr schwer flüchtig war, wurde diese Methode aufgegeben und auf eine andere Weise versucht dieselbe zu isolieren und rein zu gewinnen.

Ich schüttelte den ganzen Kolbeninhalt in kleinen Portionen kräftig und wiederholt mit Chloroform aus, bis alles Oel in das Lösungsmittel übergegangen war. Diese Lösung wurde über Kaliumcarbonat gut getrocknet und dann das Chloroform abdestilliert. Hierauf wurde die zurückbleibende Base einer sorgfältigen Destillation unterworfen. Nachdem zunächst unverändertes Lutidin übergegangen war, wurde die Vorlage gewechselt und die Destillation im luftverdünnten Raume fortgesetzt. Das Thermometer stieg plötzlich und bei 130—132° unter einem Druck von 16 mm ging eine dicke, ölige Flüssigkeit in die Vorlage über, die zunächst farblos war, sich aber im Laufe der Zeit gelb bis braun färbte.

Da die Ausbeute an reiner Base sehr gering war, versuchte ich durch Zusatz eines Condensationsmittels (ich

nahm zu dem Zwecke Zinkchlorid) bessere Erfolge zu erzielen, doch erwies sich das nicht als vorteilhaft. Auch durch Erhöhung der Temperatur (ich erhitzte je 2 Röhren immer um 10° steigend bis zu 200°) wurde keine Vermehrung der Ausbeute erzielt; es zeigte sich nur, dass bei höheren Temperaturen eine dickflüssige, theerartige Reaktionsmasse entstand, also nur Nachteiliges dadurch erreicht worden war.

Es wurde deshalb behufs Darstellung weiterer Mengen der zuerst angegebene Weg inne gehalten. Je 6 Röhren gelangten jedes Mal zur Verwendung, wobei auf 10 g Lutidin 8 g der 40prozentigen Formaldehydlösung angewandt wurden.

Die auf diese Weise gewonnene Base, das α-γ-Lutidylalkin ist von scharfem, durchdringendem Geruch; in Wasser ist sie kaum löslich, leicht in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Sie wird im Laufe der Zeit so zähflüssig, dass man das Gefäss, in dem sie sich befindet, umkehren kann, ohne dass sie herausfliesst. Da sich die Base auch unter Luft- und Licht-Abschluss in kurzer Zeit braun färbte, so wurde sie kurz vor dem Analysieren einer erneuten Destillation unterworfen.

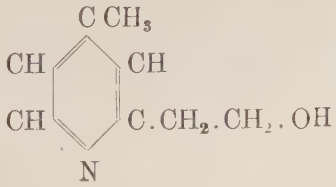
Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für:	Gefunden:		
	$C_8H_{11}NO$	I	II	III
C	— 70,08%	— 70,33%	— 69,79%	— 69,92%
H	— 8,03 „	— 8,02 „	— 8,28 „	— 8,24 „
N	— 10,20 „	— 10,17 „		

Die Bildung dieses Alkins ging nach der Gleichung vor sich:

$$C_5H_3N(CH_3)_2 + H.COH = C_5H_3N.CH_3CH_2.CH_2.OH$$

Die Konstitution desselben ist folgende:



Die Ausbeute an reiner Base betrug 7—8% des angewandten Lutidins.

Salze des α—γ Lutidylalkins.

Platindoppelsalz.

Versetzt man eine verdünnte, salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid, so fällt, nachdem man die Lösung etwas eingeengt hat, nach einiger Zeit das Platindoppelsalz der Base:

$$(C_8 H_{11} . N . O . HCl)_2 \; Pt \; Cl_4$$

als krystallinischer Niederschlag aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol wird er rein erhalten und krystallisiert in kleinen Täfelchen.

Die Platinbestimmung ergab folgende Zahlen:

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_8 H_{11} NO . HCl)_2 \; Pt \; Cl_4$	
Pt — 28,42%	28,28%

Golddoppelsalz.

Auf Zusatz von Goldchlorid zu der salzsauren Lösung der Base fiel zunächst ein gelber, öliger Niederschlag aus, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser und längerem Stehen im Vaccuumexsiccator krystallinisch wurde und in kleinen gelben Nädelchen krystallisierte.

Die Goldbestimmung führte zu folgendem Resultat:

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_8 H_{11} NO . HCl) \; Au \; Cl_3$	
Au 41,32%	41,14%

Das pikrinsaure Salz fiel ölig aus und war nicht krystallinisch zu erhalten.

Meine ursprüngliche Absicht, das so gebildete Lutidylalkin weiteren Reaktionen zu unterwerfen, es durch Reduktion in α—γ Lupetidylalkin überzuführen, liess sich wegen der geringen Ausbeute nicht gut ausführen und so setzte ich

meine Untersuchungen über das Lutidin in anderer Weise fort. Ich wollte versuchen das α—γ Lupetidin, welches durch Reduktion aus α—γ Lutidin erhalten würde, in seine optischen Isomeren zu spalten.

II.

Reduktion des α—γ Lutidins zu α—γ Lupetidin.

Zunächst stellte ich mir durch fraktionierte Destillation aus käuflichem Lutidin eine reichliche Menge einer annähernd einheitlichen Base vom Siedepunkt 156—159° dar, die als α—γ Lutidin zu betrachten war. Doch genügte zu vorliegendem Zweck deren Reinheit noch nicht, es bedurfte vielmehr, um einen ganz konstanten Siedepunkt zu erhalten, einer für diese Basen allgemein anwendbaren Methode, der Reinigung durch das Quecksilbersalz hindurch. Nach Ladenburg's[1]) Angaben wird die Base in der berechneten Menge verdünnter Salzsäure gelöst, dann eine nicht unerhebliche Menge concentrierte Salzsäure und eine heisse, concentrierte Lösung Quecksilberchlorid (2 Mol. Sublimat auf 1 Mol. Base) hinzugefügt. Beim Erkalten krystallisiert ein Salz in seideschimmernden Nadeln aus, welches das ganze Volumen der Flüssigkeit ausfüllt. Dasselbe wird abgesaugt und mit Wasser vor der Pumpe gewaschen. Es bildet dann eine weisse verfilzte Masse, welche nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 125° besitzt. Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure erhöht sich der Schmelzpunkt auf 132° und ändert sich dann bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr.

Durch Zerlegen dieses Salzes mit Kali erhält man die Base nach dem Trocknen und Destillieren als eine wasserhelle, klare Flüssigkeit von dem konstanten Siedepunkt 157°. Sie löst sich in heissem Wasser schwerer als in kaltem, in Alkohol und Aether ist sie in jedem Verhältniss löslich.

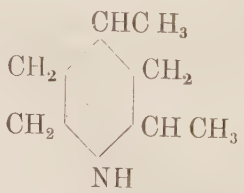
[1]) Ber. XVIII, 914.

Diese Base wird nun nach einer ebenfalls von Ladenburg aufgefundenen Methode der Reduktion unterworfen. Man erhält dabei eine fast quantitative Ausbeute.

Zur Ausführung dieser Reaktion löst man in einem geräumigen Kolben, der mit einem Rückflusskühler verbunden ist, circa 20 g der Base in absolutem Alkohol und erwärmt auf dem Wasserbade. Dann trägt man die berechnete Menge Natrium, welches man vorher in ganz trockenem Aether aufbewahrt hatte, in kleinen Stückchen ein. Sobald die Reaktion träge wird, fügt man noch etwas Alkohol hinzu und erwärmt so lange bis alles Natrium gelöst ist.

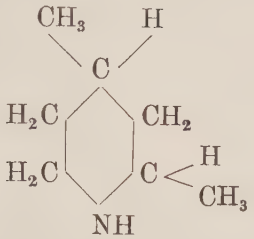
Nach dem Erkalten fügt man das gleiche Volumen Wasser hinzu und unterwirft das ganze Produkt einer Destillation mit Wasserdampf in einer Kupferblase, wobei das gebildete Lupetidin in die Vorlage übergeht. Das Gesamtdestillat wird dann mit Salzsäure schwach angesäuert und nach dem Abdampfen des Alkohols unter stetem Umrühren auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Es hinterbleibt ein weisses, gut krystallisierendes Chlorhydrat des Lupetidins, welches durch Abpressen rein und trocken erhalten wird.

Die freie Base wird daraus durch Zerlegen mit Kali als farblose, klare Flüssigkeit von scharfem Piperidingeruch gewonnen, deren Siedepunkt bei 140—142° liegt. Es kommt ihr folgende Konstitutionsformel zu:



Diese Base ist optisch inaktiv, doch da dieselbe zwei asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt, so muss sie in vier optisch aktiven Isomeren und ev. zwei isomeren Racemkörpern existieren, wenn man beachtet, dass sowohl das in

der α-Stellung, als auch das in der γ-Stellung befindliche Kohlenstoffatom vier verschiedene Substitutienten hat, wie aus folgendem Schema ersichtlich ist:



Ich versuchte deshalb eine Trennung herbeizuführen auf Grund der event. verschiedenen Löslichkeit der Chlorhydrate der Base in Aceton. Doch war auf diese Weise keine Trennung zu erreichen, indessen blieb die Möglichkeit vorhanden, durch Versetzen mit r- und l-Weinsäure eine Spaltung der Base herbeizuführen.

Was nun die Spaltung inaktiver Bestandteile in ihre optischen Isomeren überhaupt betrifft, so kann diese durch verschiedene Ursachen herbeigeführt werden:

1) Durch Wirkung von Organismen besonders Mikroorganismen,

2) Durch bereits aktive Verbindungen,

3) Durch spontane Spaltung in Form enantiomorpher Krystalle,

Diese drei bereits von Pasteur angewandten Methoden sind seit jener Zeit mit grossem Erfolge kultiviert worden, so dass heutzutage die meisten synthetischen inaktiven Gemische oder Racemkörper in ihre optischen Isomeren gespalten sind und damit die allgemeine Spaltbarkeit derselben im Princip erwiesen worden ist.[1])

Die Spaltung inaktiver Gemische durch aktive Verbindungen, welche Methode ich zu meiner Synthese angewandt habe, beruht darauf, dass inaktive Säuren mit aktiven Basen bezw. aktive Säuren mit inaktiven Basen zu Salzen

[1]) Hantsch, Grundriss der Stereochemie.

von verschiedenen Eigenschaften und besonders von verschiedener Löslichkeit zusammentreten, die dann durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden können und nunmehr durch Zerlegung die beiden aktiven Komponenten des ursprünglich inaktiven Gemisches liefern.

III.

Spaltung des α—γ Lupetidins.

Isolierung der rechtsdrehenden Base.

Ich versuchte die Spaltung nach der bei diesen Basen meist üblichen Methode durch Rechts- und Linksweinsäure herbeizuführen.

Zu diesem Zweck wurden circa 7—8 g des α—γ Lupetidins mit der entsprechenden Menge Rechtsweinsäure unter guter Kühlung zusammengebracht und zwar wurde die Base tropfenweise zu der in einem Krystallisierschälchen befindlichen Säure hinzugefügt. Die Mischung wurde bis zum Syrupkonsistenz eingedampft und dann mit einer Glasglocke bedeckt stehen gelassen. Zwar zeigten sich nach einigen Tagen unter dem Mikroskop ganz feine Nädelchen, doch schien die Krystallisation des Bitartrats nicht eintreten zu wollen. Erst nachdem ich ein kleines Splitterchen eines rechtsweinsauren Salzes, nämlich des α-Pipecolins, welches Herr Geheimrat Ladenburg so freundlich war, mir zur Verfügung zu stellen, eingeimpft hatte, vermehrten sich die Nädelchen. Die geeignete Concentration, die natürlich für die Krystallisation auch von grossem Einfluss ist, suchte ich durch zeitweiliges Verdünnen und andererseits Einengen zu erzielen. Nach ungefähr achttägigem Stehen erstarrte dann beim Reiben mit einem Glasstäbchen die ganze Masse plötzlich zu einem in einen Syrup eingebetteten Krystallbrei.

Die Mutterlauge wurde so gut als möglich von der Krystallmasse abgesaugt und zur weiteren Bearbeitung aufbewahrt.

Um die Krystalle ganz trocken zu erhalten, wurden sie

auf einen Tonteller tüchtig abgepresst und in einen Vaccuum-Exsiccator gebracht. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser war der Schmelzpunkt konstant bei 49—50°. Das rechtsweinsaure Salz wurde dann durch Kali in die freie Base zerlegt, die in der üblichen Weise abgeschieden, nach dem Trocknen und Destillieren im Laurentschen Halbschattenapparat auf ihr optisches Verhalten untersucht wurde.

Sie war optisch aktiv und zeigte im 50 mm Rohr eine Rechtsdrehung von 9,634° (im Mittel aus 4 Beobachtungen). Daraus berechnete sich mit Hülfe des spec. Gew., welches zu 0,845 gefunden wurde, das spec. Drehungsvermögen für das gelbe Licht, für rechtsdrehendes α-γ-Lupetidin

$$\alpha_{\vartheta} = 22{,}77^{0}.$$

Isolierung der linksdrehenden Base.

Zur Isolierung des linksdrehenden α-γ-Lupetidins, welches sich in der Mutterlauge des abgesaugten und abgepressten rechtsweinsauren Salzes befinden musste, wurde das Filtrat und die durch Auskochen des zum Abpressen benutzten Tontellers, zurückgewonnene Mutterlauge durch Behandeln mit Kali in die freie Base zerlegt. Diese wurde dann in derselben Weise, wie vorher die inaktive Base, mit der entsprechenden Menge Linksweinsäure. die nach der Vorschrift von Marckwald erhalten worden war durch Spaltung von Traubensäure mit Hülfe von Cinchonin, zusammengebracht.

Nach längerem Stehen fiel auch hier, nachdem ich ein Krystallsplitterchen des r-Bitartrats eingeimpft und die geeignete Concentration herausgefunden hatte, ein in feinen Nädelchen krystallisierendes Salz aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren wurde der Schmelzpunkt konstant bei 49—50° erhalten.

Das linksweinsaure Salz wurde dann durch Kali wieder in die freie Base zerlegt und diese nach dem Trocknen

und Destillieren ebenfalls im Halbschattenapparat auf ihr optisches Verhalten untersucht.

Sie zeigte eine Linksdrehung von 8,855 im 50 mm Rohr (im Mittel aus 4 Beobachtungen), woraus sich mit Hülfe des spec. Gew. das spec. Drehungsvermögen des linksdrehenden α-γ-Lupetidins zu

$$\alpha_{\vartheta} = 21{,}0^{0}$$

berechnen liess.

Lebenslauf.

Ich, Otto Engels, wurde am 26. April 1875 zu Holthausen bei Dornap (Rheinland) geboren. Von 1888—1895 besuchte ich die Oberrealschule zu Elberfeld, welche Anstalt ich Ostern 1895 mit dem Zeugniss der Reife verliess. Darauf studierte ich an den Universitäten Bonn, Würzburg, Breslau Naturwissenschaften, speziell Chemie. Am 2. Mai bestand ich das Examen rigorosum.

Vom Oktober 1895 bis Oktober 1896 genügte ich meiner Dienstpflicht in Münster.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Docenten:

Beckenkamp, Brefeld, Busz, Ebbinghaus, Freudenthal Hantzsch, Heydweiller, Hintze, Kayser, Kékulé von Stradonitz, Ladenburg, Medicus, O. E. Meyer, Milch, Reitzenstein, Röntgen, von Sachs, Scholtz, Tafel.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

1. Durch die Auffindung optisch aktiver Formen bei Ammoniumderivaten ist die Analogie zwischen dem asymmetrischen C-Atom und dem asymmetrischen N-Atom weitgehend durchgeführt worden.
2. Die Theorie der Pseudo-Säuren und Pseudo-Basen nach Hantzsch ist wohl geeignet, das Verhalten vieler Körper zu erklären.
3. Das Auripigment darf nicht als das dem Antimonglanz entsprechende Arsensesquisulfid angesehen werden.